

DIALOG(R) File 347:JAPIO
(c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03902080

RECORDING SHEET AND RECORDED MATTER

PUB. NO.: 04-267180 [JP 4267180 A]
PUBLISHED: September 22, 1992 (19920922)
INVENTOR(s): SUMITA KATSUTOSHI
KIJIMUTA HITOSHI
HASEGAWA TAKAFUMI
APPLICANT(s): ASAHI GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 03-047404 [JP 9147404]
FILED: February 21, 1991 (19910221)
INTL CLASS: [5] B41M-005/00; D21H-019/80; D21H-021/50
JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines); 15.3 (FIBERS -- Paper & Pulp)
JAPIO KEYWORD: R105 (INFORMATION PROCESSING -- Ink Jet Printers); R125 (CHEMISTRY -- Polycarbonate Resins)
JOURNAL: Section: M, Section No. 1362, Vol. 17, No. 56, Pg. 134, February 04, 1993 (19930204)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a recording sheet which has high color repeatability and high durability with a capability to absorb and fix various colors effectively when various colors are used in color printing process.

CONSTITUTION: A recording sheet is composed of a color adsorptive layer consisting of a porous alumina hydrate formed on a substrate. In addition, the recording sheet has a porous alumina hydrate layer made up of plural layers whose fine holes become larger in a thickness direction from the substrate.

?

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-267180

(43) 公開日 平成4年(1992)9月22日

(51) Int.Cl.⁵
B 41 M 5/00
D 21 H 19/80
21/50

識別記号 庁内整理番号
B 8305-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-47404

(22) 出願日 平成3年(1991)2月21日

(71) 出願人 00000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 篠田 勝俊

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 雉子牟田 等

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 長谷川 隆文

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 記録用シートおよび記録物

(57) 【要約】

【目的】 カラー印刷において複数の色素を用いた場合に、それぞれの色素を有効に吸収定着することができ、色の再現性が良好で、かつその耐久性も高い記録用シートを提供する。

【構成】 基材上に、多孔性アルミナ水和物からなる色素吸着層を設けた記録用シートにおいて、多孔性アルミナ水和物層が複層からなっており、それぞれの細孔半径が基材から厚さ方向に増大している記録用シート。

I

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】基材上に、多孔性アルミナ水和物からなる色素吸着層を設けた記録用シートにおいて、多孔性アルミナ水和物層が厚さ方向に連続的あるいは断続的に細孔半径が変化しているように設けられた記録用シート。

【請求項2】多孔性アルミナ水和物層が、複数の色素に応じた細孔を有する請求項1の記録用シート。

【請求項3】基材上に、多孔性アルミナ水和物層が基材に近い方から順に細孔半径が大きくなるように積層されたものである請求項2の記録用シート。

【請求項4】基材上に、平均細孔半径20～30Åの多孔性アルミナ水和物層を設け、その上層に平均細孔半径35～50Åの多孔性アルミナ水和物層を設けた請求項3の記録用シート。

【請求項5】基材上に、細孔半径が異なり主となる吸着色素が異なる多孔性アルミナ水和物層が複層に存在する記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、記録用シート、特にインクの吸収性に優れ、色再現性に優れた記録用シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、1/2インチビデオや電子スチルカメラの普及、あるいはコンピュータの普及とともに、それらの画像を紙面等に記録するためのハードコピー技術が急速に発達した。これらハードコピーの究極の目標は銀塩写真であり、とくに、色再現性、画像密度、光沢、耐候性などをいかに銀塩写真に近づけるかが、開発の課題となっている。ハードコピーの記録方式には、銀塩写真によって画像を表示したディスプレーを直接撮影するもののほか、昇華型熱転写方式、インクジェット方式、静電転写型を各社各様の方式でカラー化した方式など多種多様である。

【0003】インクジェット方式によるプリンターは、フルカラー化が容易なことや印字騒音が低いことなどから、近年急速に普及しつつある。この方式ではノズルから被記録材に向けてインク液滴を高速で射出するものであり、被記録材は速やかにインクを吸収し、しかも優れた発色性を有することが要求される。

【0004】昇華型熱転写方式は、昇華性の色素を担持したフィルムを被記録材に押し当て、熱を加えることにより色素を蒸発させて被記録材に移行させることにより記録を行うものである。この方式は、解像度が高く、細かい階調表現が可能であるという特徴を有する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これらの方程式は、色素を記録シートに定着させるものであるが、銀塩方式に匹敵する色再現性を得るためには、少なくとも3種、好ましくは4種以上の色素を定着させる必要がある。本発明

は、多種の色素を効果的に定着して高い色再現性を有し、かつ、色濃度が高く耐久性の高い記録物を得ることのできる記録シートを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材上に、多孔性アルミナ水和物からなる色素吸着層を設けた記録用シートにおいて、多孔性アルミナ水和物層が厚さ方向に連続的あるいは断続的に細孔半径が変化しているように設けられた記録用シートを提供するものである。

【0007】本発明においては、基材上に細孔半径の異なるアルミナ水和物層を設けているので、それぞれの色素の吸着に最も適した細孔を有する部分に色素を吸着できる。アルミナ水和物層は、基材に近い層から順に細孔半径が大きくなるように配置するのが好ましい。この場合、インクジェットプリンター等で、色素を付与した場合に色素としてより大きいものが先に細孔半径の大きいアルミナ水和物層に定着され、より大きさの小さい色素は、さらに下の層まで浸透した後、細孔半径の小さいアルミナ水和物層に定着される。

【0008】組み合わせる細孔半径としては、色素の種類に応じて、適宜最適化することができる。色素によって細孔半径は、10～100Å程度の範囲から適宜選択すればよい。通常のインクジェットプリンターの場合、下の層に、平均細孔半径が、20～30Åのアルミナ水和物を設け、比較的小さな細孔に入りやすいマゼンダ系の色素を吸着し、その上に平均細孔半径が、35～50Åのアルミナ水和物層を設けて、小さな細孔には入りにくいシアン系の色素を定着させるのが好ましい。なお、本発明における細孔半径分布の測定は、窒素吸脱着法による。先の2層の中間に、平均細孔半径が、前記の2層の中間の値を持つアルミナ水和物層を設けることもできる。

【0009】本発明において、基材としては特に限定されず、種々のものを使用することができる。具体的には、ポリエチレンテレフタート、ポリエステルジアセテート等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、E T F E 等のフッ素系樹脂など種々のプラスチックあるいは紙類を好ましく使用することができる。また、アルミナ水和物層の接着強度を向上させる目的で、コロナ放電処理やアンダーコート等を行なうこともできる。

【0010】アルミナ水和物としては、色素をよく吸収定着することから、擬ペーマイト ($\text{Al}_2(\text{OH})_5$) が好ましい。

【0011】アルミナ水和物層の厚さは、各プリンター等の仕様によって適宜選択されるが、各層が0.5～10μm、積層したとき全体で5～50μmを採用するのが好ましい。アルミナ水和物層の厚さが0.5μmに満たない場合は、色素を十分吸着しないおそれがあり、10μmを超える場合は、アルミナ水和物層の透明性が損なわれたり層の強度が低下するおそれがあるので、それぞれ好ましくない。

【0012】基材上にアルミナ水和物層を設ける手段は、例えば、アルミナ水和物にバインダーを加えてスラリー状とし、ロールコーティング、エアナイフコーティング、ブレードコーティング、ロッドコーティング、パーコーター、コンマコーティングなどを用いて塗布し、乾燥する方法を採用することができる。

【0013】本発明においては、インク中の溶媒を吸収する目的で、アルミナ水和物層の上層に、さらに多孔質シリカ層を設けることができる。この場合、アルミナ水和物層の細孔構造が適当であれば、色素は多孔質シリカ層には留まらずアルミナ水和物層に選択的に吸着される。このとき、基材に透明なものを用い、印刷物を透明基材側（印刷側の裏側）から見ると透明基材の透明性がほぼそのまま保たれ、しかも鮮明な画像を見ることが可能となる。

【0014】用いられる微粉シリカとしては、その平均粒子直径が $1\sim 50\mu\text{m}$ 、細孔容積が $0.5\sim 3.0\text{cc/g}$ 程度を採用するのが適当である。平均粒子直径が前記範囲に満たない場合は、インク中の溶剤の吸収性が不十分となり、逆にそれらが前記範囲を超える場合には、溶媒吸収層の表面が不均質になり、画像が均質でなくなるおそれがあるので好ましくない。細孔容積が前記範囲に満たない場合には、インク中の溶剤の吸収性が不十分となり、逆にそれらが前記範囲を超える場合には吸収性が高くなりすぎ、色素までも吸収担持してしまうおそれがあるので、いずれも好ましくない。

【0015】微粉シリカ層の厚さは、用いられるインクやその溶剤の種類、インク量等により厳密には決定されるが、一般には $5\sim 50\mu\text{m}$ 程度を採用するのが適当である。厚さが前記範囲に満たない場合には、吸収性が不足し像がにじみ、逆に前記範囲を超える場合には、吸収性が高くなりすぎ色素迄も吸収担持してしまい像を形成しない恐れがあるので、いずれも好ましくない。

【0016】実際、微粉シリカを多孔性アルミナ水和物層上に設ける手段としては、前述した多孔性アルミナ水和物層の形成手段をほぼ採用することができる。

【0017】本発明においては、基材に透明なシートを用いる場合には、インクジェットプリンター等で、色素を定着した後で、アルミナ水和物層の画像を、透明基材を通して、インクを打ち込んだ方向と逆の方向から観察することができる。この画像は、表面に光沢のある基材であれば良好な光沢を有する。また、基材に守られているので、耐久性のある画像が得られる。このとき、アルミナ水和物層の上層に例えば、酸化チタンの粉末あるいはチタン酸カリウムウィスカーようなシリカ粉末よりも不透明性の高い層を設けて、この層を通してインクを打ち込む場合は、酸化チタン粉末等の層を背景とした、美しい画像が得られるので好ましい。さらに、アルミナ水和物層と不透明多孔質層の間に、先に述べたようなシリカ粉末のような溶媒吸収層を設けることもできる。

【0018】この場合、記録用フィルムの不透明度が70%以上であることが好ましい。不透明度は70%に満たない場合は、反射光で画像を見る場合には裏面をしないと鮮明な画像にならず、また透過光で見る場合には光源自体が透けて見えるおそれがあるので好ましくない。不透明度は、用途によって最適な値が異なるが、70%以上の不透明度を有することによって背後の直接的な影響を除くことが可能である。不透明度が85%以上の場合は、さらに好ましい。反射光によって像を観察する場合は、実質的に全く光を透過しなくてもさしつかえないが、背後に光源を配置し、透過光によって像を観察する場合は、不透明度が95%以下であることが好ましい。

【0019】ここで上記の不透明度はJIS P8138で定義する。すなわち、記録用シートの裏側に白色と黒色の標準板を置いて、反射色濃度計（コニカPDA-45）を用いてそれぞれ反射色濃度を測定する。そして、 $D = 10g(1/R)$ の関係から反射率を求める（D：反射色濃度、R：反射率）。これをJIS P8138に適用して、%を単位とする不透明度を求める。

【0020】上記の不透明多孔質層は一般には白色であることが望ましいが、用途によっては特定の色に着色した層とすることも可能である。また、白色層を採用する場合は、蛍光増白剤などの添加も有効である。

【0021】不透明多孔質層の材質は、特に限定されないが、ベンゾグアニン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉛等の、有機あるいは無機の粒子を含むものが好ましく用いられる。その表面電荷が中性または陰性の場合は、インク中の色素を吸着しにくいので、特に望ましい。また、上記粒子そのものは必ずしも多孔質である必要はなく、層を形成する際に、粒子間に間隙を形成してもよい。

【0022】不透明多孔質層として酸化チタンを用いる場合は、インクの染料の透過性がよく、かつ不透明度も高いので特に好ましい。酸化チタンとしては、ルチル型、アナターゼ型ともに用いることができる。また、酸化チタンに加え、多孔質シリカを混合することによって、特に大量のインクを用いる機械の場合に好ましく用いることができる。

【0023】これら不透明多孔質層の塗布量は、印字装置の規格（特に単位面積当たりのインク量）によって適宜選択されるが、一般には $1\sim 100\mu\text{m}$ の間が適当である。その塗工方法としては、アルミナ水和物層と同様な方法が可能である。

【0024】

【実施例】 【実施例1】アルミニゾル（触媒化成社製、カタロイドAS-2）5重量部（固形分）にポリビニルアルコール1重量部（固形分）を加えて、さらに水を加えて固形分約10重量%の塗工液を調整した。この塗工液を、コロナ放電処理を施したポリエチレンテレフタレー

5

ト（厚さ 100 μm）からなるシート状の基材の上に、バーコーターを用いて乾燥時の膜厚が10 μmになるように塗布、乾燥した。次に、アルミナゾル（触媒化成社製、カタロイドAS-3）を、同様にして乾燥時の膜厚が10 μmになるように塗布、乾燥した。この上層に、多孔質シリカ（カーブレックス#80、シオノギ製薬社製）とPVAの混合スラリー（固形分比15:1、総固形分量15重量%）を、バーコーターを用いて乾燥時の膜厚が20 μmとなるよう塗布・乾燥した。

【0025】この結果、基材上に平均細孔半径が23 Å の擬ペーマイト層が10 μmと、平均細孔半径が40 Å の擬ペーマイト層が10 μm積層し、さらにその上に多孔質シリカ層が20 μm積層した記録用シートが得られた。

【0026】【実施例2】アルミナゾル（触媒化成社製、カタロイドAS-2）5重量部（固形分）にポリビニルアルコール1重量部（固形分）を加えて、さらに水を加えて固形分約10重量%の塗工液を調整した。この塗工液を、コロナ放電処理を施したポリエチレンテレフタレート（厚さ 100 μm）からなるシート状の基材の上に、バーコーターを用いて乾燥時の膜厚が10 μmになるように塗布、乾燥した。次に、アルミナゾル（触媒化成社製、カタロイドAS-3）を、同様にして乾燥時の膜厚が10 μmになるように塗布、乾燥した。この上層に、酸化チタン粉末（ルチル型）とPVAの混合スラリー（固形分比5:1、総固形分30重量%）を、バーコーターを用いて乾燥時の膜厚が30 μmとなるよう塗布・乾燥し記録用フィルムを得た。

【0027】この結果、基材上に平均細孔半径が23 Å の擬ペーマイト層が10 μmと、平均細孔半径が40 Å の擬ペーマイト層が10 μm積層し、さらにその上に酸化チタン粉末層が30 μm積層した記録用シートが得られた。

【0028】【実施例3】実施例1の記録用フィルムに、この上層に、酸化チタン粉末（ルチル型）とPVAの混合スラリー（固形分比5:1、総固形分30重量%）を、バーコーターを用いて乾燥時の膜厚が30 μmとなるよう塗布・乾燥し記録用フィルムを得た。

【0029】この結果、基材上に平均細孔半径が23 Å の擬ペーマイト層が10 μmと、平均細孔半径が40 Å の擬ペーマイト層が10 μm積層し、その上に多孔質シリカ層が20 μm、さらにその上に酸化チタン粉末層が30 μm 積層した記録用シートが得られた。

【0030】【実施例4】実施例1の記録用フィルムに、この上層に、チタン酸カリウムウイスカー（K₂O·6T₁₀₂、平均纖維長50 μm、平均纖維径0.2 μm、アスペクト比200～300）とPVAの混合スラリー（固形分比5:1、総固形分30重量%）を、バーコーターを用いて

6

乾燥時の膜厚が30 μmとなるよう塗布・乾燥し記録用フィルムを得た。

【0031】この結果、基材上に平均細孔半径が23 Å の擬ペーマイト層が10 μmと、平均細孔半径が40 Å の擬ペーマイト層が10 μm積層し、その上に多孔質シリカ層が20 μm、さらにその上にチタン酸カリウム纖維層が30 μm積層した記録用シートが得られた。

【0032】上記4種の記録用フィルムについて、キヤノン社製インクジェットプリンターFP-510によって黒ベタ印刷を行った。この場合、1ヶ所に、シアン、イエロー、マゼンダ、ブラックの4種の色素が印字される。いずれも良好な画像が得られ、その黒色濃度はすべて、1.92～1.93の範囲内にあった。またこれらの印字物の耐光性を紫外線フェードメーターによって検討したところ、市販のコート紙に比べ抗退色性に優れていた。さらに、印刷後1日放置し、温度60℃、相対湿度70%の恒温恒湿槽に入れて、12時間保持した。いずれも画像の変化は、観察されなかった。

【0033】【比較例1】細孔半径の異なる2種のアルミナ水和物層に代えて、アルミナゾル（触媒化成社製、カタロイドAS-3）だけを用いて、実施例1と同様にして、ポリエチレンテレフタレート上に平均細孔半径40 Å の擬ペーマイト層20 μm、さらにその上層に多孔質シリカ層20 μmを有する記録用フィルムを得た。

【0034】実施例1～4と同様にして、インクジェットプリンターで黒ベタを印刷した。印刷直後には、実施例1～4と同様のきれいな画像が得られたが、さらに、印刷後1日放置し、温度60℃、相対湿度70%の恒温恒湿槽に入れて、12時間保持した。マゼンダが1mm程度にじんでいた。

【0035】【比較例2】細孔半径の異なる2種のアルミナ水和物層に代えて、アルミナゾル（触媒化成社製、カタロイドAS-2）だけを用いて実施例1と同様にして、ポリエチレンテレフタレート上に平均細孔半径23 Å の擬ペーマイト層20 μm、さらにその上層に多孔質シリカ層20 μmを有する記録用フィルムを得た。

【0036】実施例1～4と同様にして、インクジェットプリンターで黒ベタを印刷した。同様にして測定した黒色濃度は、1.48で、実施例1～4に比べて発色が悪かった。

【0037】

【発明の効果】本発明の、記録用シートは、カラー印刷において複数の色素を用いた場合にそれぞれの色素を有效地に吸収定着することができるので、色の再現性が良好で、かつその耐久性も高い。